



B01j

## AUSLEGESCHRIFT 1 144 252

M 43156 IVb/12 o

Jetzt Kl. 12g, 7/01 4.7

Pat. Bl. v. 15.2.66.

1.1.66

M 43 156 IVb, 12g



ANMELDETAG: 23. OKTOBER 1959

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 28. FEBRUAR 1963

## 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines aktiven Molybdän-Eisen-Katalysators ohne Trägerstoff zur katalytischen Oxydation von Methanol zu Formaldehyd. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß aus einer Mischung von wäßrigen Lösungen eines löslichen Molybdats und eines löslichen Eisensalzes ein Eisenmolybdat ausgefällt wird, worauf der Niederschlag zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser gewaschen, bei der Verwendung chlorhaltiger Ausgangslösungen so lange mit Wasser gewaschen wird, bis der Chlorgehalt des Filterkuchens weniger als 0,13 g Cl pro 100 g Mo beträgt, der Niederschlag abfiltriert und bis zu einem Wassergehalt von 40 bis 50% getrocknet wird, worauf der so erhaltene Filterkuchen gebrochen, einer mechanischen Behandlung unterworfen und dann in Körnerform übergeführt wird, welche Körner dann weiterhin nach und nach getrocknet und schließlich durch eine progressive thermische Behandlung aktiviert werden, derart, daß zunächst die Temperatur von 100°C innerhalb eines Zeitraumes von nicht weniger als 4 Stunden auf 400 bis 450°C erhöht wird und diese Endtemperatur wenigstens weitere 4 Stunden beibehalten wird.

Es ist bereits ein Verfahren zur Herstellung eines Molybdän-Eisen-Katalysators zur katalytischen Oxydation von Methanol zu Formaldehyd bekannt. Nach jenem Verfahren gibt man eine wäßrige Molybdatlösung, wie Ammoniumheptamolybdat, zu einer wäßrigen Lösung von Eisen(III)-chlorid, nützt den entstandenen Niederschlag von Eisenmolybdat ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet zunächst bei Raumtemperatur und steigert anschließend progressiv die Temperatur, worauf man nach Brechen des Produktes wiederum auf höhere Temperaturen erhitzt und schließlich den Katalysator auf bestimmte Korngrößen bringt. So hergestellte Katalysatoren sind aber schlecht zu verwenden, da sie zerkrümeln und eine außerordentlich starke Pulverbildung mit allen sich daraus ergebenden gefährlichen Folgerungen bewirken.

Die Brüchigkeit dieser Katalysatoren macht es auch notwendig, daß sie am Orte ihrer Verwendung hergestellt werden müssen, um ihren Transport zu vermeiden. Um diese Nachteile auszuschalten, wurde bisher zunächst ein nicht aktiver Vorkatalysator hergestellt, welcher eine größere mechanische Stärke aufwies und transportiert werden konnte; dieser Vorkatalysator wurde dann im Methanolkonverter aktiviert.

Die Vorteile dieser Verbesserung sind jedoch beschränkt, da während der Aktivierung der Vor-

# Verfahren zur Herstellung eines Molybdän-Eisen-Katalysators zur Oxydation von Methanol zu Formaldehyd

Anmelder:

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand (Italien)

Vertreter:

Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr. phil. Dr. techn. J. Reitstötter, Patentanwalt, München 15, Haydnstr. 5

Beanspruchte Priorität:

Italien vom 28. Oktober 1958 (Nr. 16 003)

Giulio Natta, Mario Baccaredda, Francesco Traina, Remo Pergolini, Eugenio Balcet und Umberto Soldano, Mailand (Italien), sind als Erfinder genannt worden

## 2

katalysator oft einen Teil seiner ursprünglichen mechanischen Widerstandsfähigkeit verliert.

Außerdem erhöht die Tatsache, daß infolge der verminderten mechanischen Stärke der Katalysator während seiner Verwendung im Methanolkonverter zerkrümelt, den Druckabfall derart stark, daß der Katalysator nach einer Verwendungszeit, welche manchmal nicht höher als 60 Tage ist, aus dem Reaktor entfernt werden muß.

Die bekannten Katalysatoren weisen also folgende Nachteile auf: Sie besitzen nur geringe mechanische Festigkeit, neigen zum Zerkrümeln, rufen einen hohen Druckabfall der Reaktionsgase hervor und besitzen nur kurze Lebensdauer.

Im Gegensatz hierzu besitzt der nach dem Verfahren der Erfindung hergestellte Katalysator sehr gute mechanische Eigenschaften, ferner hat er eine besonders hohe Aktivität, katalytische Wirksamkeit und Selektivität. Die Verwendung des erfindungsge-  
mäß hergestellten Katalysators bei der katalytischen Oxydation von Methanol schaltet nicht nur die er-

wähnten Nachteile der bekannten Katalysatoren aus, vielmehr bleiben auch die guten Eigenschaften des Katalysators über wesentlich längere Zeiträume bis zu 1 Jahr und länger erhalten.

Der nach dem Verfahren der Erfindung hergestellte Katalysator besteht aus 78 bis 81%  $\text{MoO}_3$  und 18 bis 19%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei einem Gewichtsverhältnis  $\text{Mo} : \text{Fe}$  von 3,9 bis 4,3 und bei einem hohen Kristallinitätsgrad.

Der Katalysator zeigt, wie sich bei der Prüfung mit Röntgenstrahlen herausstellt, vor seiner Verwendung einen hohen Kristallinitätsgrad, während die bisher bekannten Katalysatoren eine amorphe Struktur besitzen oder bestenfalls eine Struktur, welche an der Grenze zwischen kristalliner und amorpher Struktur liegt.

Die folgenden Ausführungen lassen erkennen, welche Bedeutung die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens haben und wie sie voneinander abhängen. Die getrennte Fällung der beiden Hydroxyde und ihre darauffolgende mechanische Mischung führt zu Katalysatoren, welche nicht selektiv sind und sich daher zur Herstellung von Formaldehyd nicht eignen; unzureichendes Waschen der ausgefallenen Oxydmischung bewirkt die Anwesenheit von verschiedenen Fremdkomponenten im Katalysator, welche seine Aktivität, seine Selektivität oder auch seine mechanische Festigkeit verschlechtern, wenn die Hydroxyde durch die thermische Behandlung zersetzt werden; ein zu hoher Wassergehalt über 50% im Filterkuchen verhindert eine gute mechanische Bearbeitung dieses Kuchens. Ohne mechanische Behandlung kann der Katalysator nicht auf geeignete Weise verformt werden, und er wird während der folgenden Verfahrensschritte zerkrümeln oder wenigstens brüchig bleiben; der Katalysator kann nicht hinreichend aktiviert werden, wenn er nicht vorher langsam getrocknet wurde, da eine schnelle Temperaturzunahme Bröchen und Zerkrümeln des gleichen Katalysators bewirkt.

Der Niederschlag wird gewaschen, um den Großteil der löslichen Salze aus der Reaktion zwischen dem Molybdat und dem Eisensalz zu entfernen. Bei der Verwendung von Ferrichlorid wird der Filterkuchen so lange gewaschen, bis sein Chlorgehalt weniger als 0,13 g pro 100 g Molybdän beträgt. Wenn der Chlorgehalt höher ist, zerkrümeln die Körner bei der nachfolgenden thermischen Behandlung. Nach dem Stand der Technik wird die auf das Waschen folgende thermische Behandlung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ausgeführt. Die Nachteile, die sich später einstellen, werden daher nicht bemerkt. Wenn dann höhere Temperaturen angewendet werden, wird die mechanische Festigkeit des Katalysators erniedrigt, falls vorher ungenügend ausgewaschen worden ist. Außerdem wird die Selektivität und die Aktivität des Katalysators herabgesetzt.

Der gewaschene und filtrierte Niederschlag wird getrocknet. Hierbei soll der gesamte Wassergehalt des Niederschlags auf 40 bis 50% vermindert werden, um die darauffolgende mechanische Behandlung wirksam werden zu lassen. Der vorzugsweise Bereich des Wassergehaltes liegt zwischen 45 und 47%. Die mechanische Behandlung kann durchgeführt werden, indem man den gebrochenen Kuchen mehrmals durch eine Walzenmühle oder durch einen Kalandrierer führt, bis er zu Platten verarbeitet worden ist. Ein zu hoher Wassergehalt des Filterkuchens würde die nach-

folgende notwendige mechanische Behandlung beeinträchtigen. Im Gegensatz zu der teilweisen Trocknung beim Verfahren nach der Erfindung wird der Niederschlag nach den bekannten Verfahren nach dem Filtrieren 24 Tage lang getrocknet, anschließend zerbrochen und einer weiteren Trocknung von mindestens 1 Tag unterworfen.

Solche Maßnahmen bekannter Verfahren gewährleisten nicht die einwandfreie Durchführung der Verformung in den regelmäßigen Zylindern, da der Wassergehalt beim Trocknen zu stark heruntersetzt wird. Das führt dann dazu, daß bei einer nachfolgenden Trocknung die kleinen Formkörper brüchig werden. Zum Unterschied zu dem Verfahren der Erfindung ist die Behandlung des Niederschlags nach der oben erwähnten Trocknung beendet, das hierbei erhaltene Produkt ist ein Katalysator-Vorprodukt, aber kein Katalysator. Nach dem Verfahren der Erfindung hingegen wird nach teilweiser Trocknung auf einen Wassergehalt von etwa 40 bis 50% eine mechanische Behandlung vorgenommen, die für die Erzielung der überraschenden Ergebnisse wesentlich ist, da sie die Kohäsion zwischen den festen Teilen des Kuchens verstärkt. Dem Katalysator wird hierbei eine höhere mechanische Festigkeit verliehen, die offensichtlich durch die darauffolgenden Verfahrensschritte des Trocknens und der Aktivierung weiterhin erhöht wird.

Diese Wirkung kann der besonderen Struktur der Molybdate zugeschrieben werden, welche man als polymere Produkte betrachten kann, die aus langgestreckten Molekülen bestehen und daher mit Hilfe einer mechanischen Behandlung, wie beispielsweise Walzen, orientiert werden können.

Die Verformung des Katalysators kann so ausgeführt werden, daß dieser durch eine mit Bohrungen versehene Walzen ausgestattete Walzenmühle geschickt oder durch eine Strangpresse ausgepreßt wird, wobei sowohl die Walzenmühle als auch die Strangpresse mit einer Schneidvorrichtung versehen sind.

Es wird vorzugsweise ein Granulat mit Körnern gleicher Größe hergestellt, beispielsweise schmale Zylinder, deren Höhe gleich ihrem Durchmesser ist. Die Verwendung von Körpern gleicher Größe, deren Größe vorher durch die vorerwähnte mechanische Behandlung und durch die darauffolgende thermische Behandlung festgelegt wurde, bringt den Vorteil, daß dadurch eine reguläre Verteilung der Reaktionsgase in der katalytischen Masse ermöglicht wird, was zur Erzielung von hohen Formaldehydausbeuten außerordentlich wichtig ist. Außerdem kann dadurch der Druckabfall vermindert werden und ebenso die sich daraus ergebende Zunahme der Reaktionszeit. Der niedrige Druckabfall gestattet die Verwendung von Körnern kleinerer Größe, welche auch dann eine homogene Füllung gestatten, wenn zur Konstruktion des Reaktors Rohre mit relativ geringem Durchmesser verwendet wurden.

In diesem Fall erlaubt der hohe Wert des Verhältnisses zwischen der Rohroberfläche und dem Katalysatorvolumen eine wirksame thermische Kontrolle der Reaktion, wodurch Vorteile bezüglich des Reaktorpotentials und der Reaktionsausbeuten erhalten werden.

Sehr gute Resultate werden erhalten mit gleich großen Katalysatorzylindern, wenn diese einen Durchmesser und eine Höhe von 3,5 mm besitzen und die Reaktorrohre einen Innendurchmesser von 15 mm aufweisen.

Die Endtrocknung wird mit Luft durchgeführt unter Verwendung irgendeines Trockenapparates, vorausgesetzt, daß damit entsprechend progressiv getrocknet werden kann. In einer ersten Stufe wird der Katalysator vorzugsweise so lange bei Raumtemperatur gehalten, bis seine Oberfläche getrocknet ist, wodurch ein Film gebildet wird, welcher das gegenseitige Aneinanderkleben der Körner verhindert.

Der Katalysator kann dann durch graduelles Steigern der Temperatur bis auf 120° C fast völlig getrocknet werden.

Die Aktivierung wird durch progressives Erhöhen der Temperatur von 100 auf 400 bis 450° C während eines Zeitraumes von nicht weniger als 4 Stunden und darauffolgendes Halten des Katalysators bei der Endtemperatur während wenigstens weiterer 4 Stunden durchgeführt. (Endrösttemperaturen unter 400 oder über 450° C können die Aktivität des Katalysators wesentlich erniedrigen.)

Dadurch erhält der Katalysator eine größere Festigkeit und Härte während des Trocknens und der Aktivierung infolge der graduellen Kontraktion der Körner, so daß er ohne Gefahr der Veränderung oder des Zerkrümelns zu einem Pulver verpackt und versandt wird. Die Bruchlast der so erhaltenen Körner beträgt 7,4 kg pro Korn. Dies bedeutet ohne Zweifel einen merklichen Fortschritt gegenüber dem bekannten Stand der Technik.

Es ist noch ein weiteres Verfahren nach dem Stand der Technik zu berücksichtigen, das ebenfalls die Herstellung von Molybdän-Eisen-Katalysatoren zur Umwandlung von Methanol in Formaldehyd betrifft. Bemerkenswert ist zunächst, daß nach jenem Verfahren lediglich ein Katalysator hergestellt wird, wobei nach der Besonderheit jenes Verfahrens dieser Katalysator in einer Verfahrensstufe aufgefrischt wird. Abgesehen von der Tatsache, daß der nach dem Verfahren der Erfindung hergestellte Katalysator keiner Auffrischung bedarf, weil er ununterbrochen bis zu 1 Jahr und länger, ohne einer Sieboperation unterworfen zu werden, im Betrieb bleibt, ist noch zu berücksichtigen, daß die Qualität und die Eigenschaften der Mischung, die aus erschöpftem und frischem Katalysator besteht, gleichbleiben, wodurch der erhaltene Formaldehyd wiederum 0,02 bis 0,04 % Ameisensäure enthält gegenüber 0,005 bis 0,006 % nach dem Verfahren der Erfindung. Außerdem wird die aufgefrischte Mischung jedenfalls Erosionserscheinungen erfahren, deren Effekte (Erhöhung des Druckabfalles und somit Erniedrigung der Produktivität) gleich denjenigen des frischen Katalysators sein werden, allein mit einer Zeitverspätung proportional dem vorhandenen Prozentsatz des erschöpften Katalysators in der Mischung.

Wie auch immer das Mischen des erschöpften Katalysators mit dem frischen ausgeführt werden möge, darf man nicht annehmen, daß durch die alleinige Anwesenheit des erschöpften Katalysators die Erosion des frischen Katalysators gehemmt wird. Beide Vorkatalysatoren nämlich werden in derselben Weise hergestellt und besitzen folglich dieselben Eigenschaften während des Anfangszustandes. Hinsichtlich der Produktivität wie auch der Lebensdauer sind sowohl der frische wie auch der nicht aufgefrischte Katalysator dem nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Katalysator unterlegen. Gegenüber einer maximalen Produktivität von 1660 lb pro Tag der CH<sub>2</sub>O-Lösung (37%) pro Kubikfuß der

aufgefrischten Lösung entsprechend 27 kg pro Tag pro Liter für einen Zeitraum von 16 Tagen erzielt man mit dem erfindungsgemäßen Katalysator eine mittlere Produktivität von 2824 + 2292 lb/cf pro Tag entsprechend 45,7 bis 35,5 kg pro Tag pro Liter einer 37% HCHO-Lösung während der gesamten Zeitdauer von 318 bzw. 447 Tagen (Beispiele 1 und 3).

### Beispiel 1

400 l Wasser und 20 kg Ammoniumheptamolybdat mit einem Gehalt von 54% Molybdän werden in einen mit einem Rührer versehenen Holzbottich gebracht. Die so erhaltene Lösung mit einem p<sub>H</sub>-Wert von 4,5 bis 5,0 wird auf 60° C erhitzt.

In einem anderen Gefäß, welches gegenüber Ferrichlorid resistent ist, beispielsweise aus Steingut oder mit Hartgummi überzogenes Eisen, werden 11 kg Ferrichlorid-hexahydrat in 220 l Wasser gelöst.

Die resultierende Lösung hat einen p<sub>H</sub>-Wert von 1,0 bis 1,5. Beide Lösungen haben die gleiche Konzentration, d. h. ungefähr 5%. Die Ferrichloridlösung wird unter kräftigem Rühren in die Ammonmolybdatlösung gegossen.

Der Niederschlag wird dann absitzen gelassen, und die überstehende Flüssigkeit wird abgesaugt. Hierauf wird der Niederschlag viermal mit jeweils 300 l Wasser gewaschen, wobei jeweils 320 l Waschwasser abdekantiert werden.

Der eingedickte Niederschlag wird unter einem Vakuum von 200 mm Hg abfiltriert.

Der Filterkuchen enthält 60 bis 65% Wasser und wird bis zu einem Wassergehalt von 45 bis 47% getrocknet. Er wird dann gebrochen und durch mehrmaliges Durchlaufenlassen durch eine Granitwalzenmühle, deren Walzen mit einer Geschwindigkeit von 28 bzw. 45 Umdrehungen/m rotieren, in Plattenform gebracht. Durch Verwendung einer Walzenmühle, deren Walzen mit Bohrungen versehen sind, werden aus der gewalzten Platte kleine regelmäßige Zylinder mit einem Durchmesser und mit einer Höhe von 4,2 mm erhalten.

Der Katalysator wird hierauf in einem Luftstrom 6 Stunden lang bei Raumtemperatur (15 bis 30° C), 12 Stunden lang bei 40° C, 6 Stunden lang bei 60° C und schließlich 6 Stunden lang bei 120° C getrocknet.

Die Aktivierung wird in einem Muffelofen durchgeführt, wobei die Katalysatorschichten eine Höhe von 5 bis 6 cm besitzen und die Temperatur graduell ansteigen gelassen wird.

Die Aktivierung hat eine Gesamtdauer von 10 Stunden, der Katalysator wird 2 Stunden lang bei 150° C, dann je 1 Stunde bei 200, 250 und 300° C und schließlich 5 Stunden bei 420° C gehalten.

Während jeder dieser Aktivierungsstufen verliert der Katalysator hintereinander 5, 5,5, 5,8, 6,2 und 6,5% seines ursprünglichen Gewichtes.

16,2 kg Katalysator werden auf diese Weise erhalten, was 1,5 kg Katalysator pro 1 kg ursprünglich eingesetztem Molybdän entspricht.

Am Ende der vorerwähnten Verfahrensschritte besitzt der Katalysator die Gestalt von Zylindern mit einem Durchmesser und einer Höhe von je 3,5 mm und ist gebrauchsfertig.

Die mittlere Bruchlast beträgt 7,4 kg pro zylindrisches Korn. Von hundert Körnern weisen fünfzig eine Bruchlast von mehr als 7 kg und sechsundachtzig von mehr als 5 kg auf.

Der Katalysator kann über lange Strecken transportiert werden und ändert sich auch nach jahrelangem Lagern nicht.

Im folgenden soll ein Beispiel für die Verwendungsbedingungen eines nach den vorerwähnten Bedingungen hergestellten Katalysators gegeben werden: Es werden 571 kg Katalysator in die Röhren einer Röhrengruppe gefüllt, welche den Reaktor darstellt. Die Röhren haben einen Innendurchmesser von 15 mm, und außerhalb der Röhren wird eine übliche Kühlflüssigkeit zirkulieren gelassen.

Jedes Rohr wurde bis zu einer Höhe von 485 mm gefüllt. Der Katalysator nahm ein Gesamtvolumen von 635 l ein.

Eine gasförmige Luft-Methanol-Mischung mit einem Gehalt von 6,5 Volumprozent Methanol wurde in den Reaktor mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 8,9 Nm<sup>3</sup> pro Stunde pro Liter Katalysator eingebracht.

Die Temperatur des Gases, welches in das Katalysatorbett eintrat, betrug ungefähr 270°C, während die mittlere Auslaßtemperatur 330°C betrug.

Während eines Zeitraumes von 318 Tagen wurden 4020 t 100%iges Methanol eingesetzt, und 9483 t 36 gewichtsprozentiges Formaldehyd wurden bei einer mittleren Ausbeute von 90,6% hergestellt. Die mittlere Produktivität des Katalysators betrug daher 18,8 kg 100%iges Formaldehyd pro 1 kg Katalysator pro Tag, entsprechend 16,9 kg pro Liter pro Tag. Diese Ausbeuten sind die Absorptionsausbeuten des Formaldehyds, erhalten durch Auflösen in Wasser.

Die Reaktionsausbeuten sind daher höher, da in den Abgasen der Anlage Formaldehyd enthalten ist, welches verlorengeht.

Während des gleichen Zeitraumes betrug der mittlere Druckabfall durch den Katalysator 62 mm Hg, wobei der Druckabfall nach und nach von ursprünglich 37 mm bis zu 87 mm nach 318 Tagen zunahm.

Eine typische Analyse des von der Anlage im vorerwähnten Zeitraum hergestellten Formaldehyds ist wie folgt:

	Gewichtsprozent
Formaldehyd .....	36,1
Methanol .....	0,7
Ameisensäure .....	0,006

### Beispiel 2

Ein zweiter Katalysatoransatz, hergestellt gemäß dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, wurde in eine zweite Fabrikationsanlage eingebracht, welche im Vergleich zu der im Beispiel 1 beschriebenen Anlage fast das doppelte Fassungsvermögen hat.

Es wurden 1312 kg Katalysator eingesetzt. Der Reaktor bestand aus einer Anzahl von Röhren mit einem Innendurchmesser von 15 mm analog den im Beispiel beschriebenen Röhren, welche bis zu einer Höhe von 705 mm gefüllt wurden. Der Katalysator nahm ein Gesamtvolumen von 1405 l ein. Es wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von 8,2 Nm<sup>3</sup> pro Stunde Luft-Methanol-Gemisch pro Liter Katalysator aufrechterhalten. Die Mischung enthielt 6,5 Volumprozent Methanol.

Die Temperatur des Gases, welches ins Katalysatorbett einströmte, betrug ungefähr 270°C, während die mittlere Auslaßtemperatur 320°C betrug.

Während eines Zeitraumes von 359 Tagen wurden 9174 t 100%iges Methanol eingesetzt, und 21,574 t 36 gewichtsprozentiges Formaldehyd wurden bei einer mittleren Ausbeute von 90,3% hergestellt.

Die mittlere Produktivität des Katalysators betrug daher 16,5 kg 100%iges Formaldehyd pro 1 kg Katalysator pro Tag, entsprechend 15,4 kg pro Liter pro Tag.

Aus den im Beispiel 1 angeführten Gründen ist die tatsächliche Ausbeute höher als die oben angeführte.

Während des gleichen Zeitraumes betrug der mittlere Druckabfall durch den Katalysator 133 mm Hg, und zwar ansteigend von ursprünglich 90 mm auf 176 mm nach 359 Tagen.

Eine typische Analyse des in dieser zweiten Anlage während des geprüften Zeitraumes von 359 Tagen hergestellten Formaldehyds ist wie folgt:

	Gewichtsprozent
Formaldehyd .....	36,4
Methanol .....	0,5
Ameisensäure .....	0,005

### Beispiel 3

Ein dritter Ansatz von 732 kg Katalysator, hergestellt gemäß dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, wurde in die Anlage gemäß Beispiel 1 eingebracht.

Die Reaktorrohre wurden bis zu einer Höhe von 610 mm gefüllt. Der Katalysator nahm ein Gesamtvolumen von 796 l ein. Es wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von 6,9 Nm<sup>3</sup> pro Stunde Methanol-Luft-Mischung pro Liter Katalysator aufrechterhalten. Die Mischung enthielt 6,5 Volumprozent Methanol. Die Temperatur, mit welcher das Gas in das Katalysatorbett eintrat sowie mit welcher das Gas das Katalysatorbett verließ, entsprachen praktisch den im Beispiel 1 angegebenen Temperaturen.

Während eines Zeitraumes von 447 Tagen wurden 5481 t 100%iges Methanol eingesetzt, und es wurden 12971 t 36 gewichtsprozentiges Formaldehyd bei einer mittleren Ausbeute von 91,0% hergestellt. Die mittlere Produktivität des Katalysators betrug daher 14,3 kg 100%iges Formaldehyd pro Kilogramm Katalysator pro Tag, entsprechend 13,1 kg pro Liter pro Tag. Die Reaktionsausbeuten waren tatsächlich höher als die oben angeführten.

Während des gleichen Zeitraumes betrug der mittlere Druckabfall durch den Katalysator 87 mm Hg, welcher nach und nach anstieg von ursprünglich 38 mm auf 156 mm nach 447 Tagen.

Eine typische Analyse des während dieses Zeitraumes hergestellten Formaldehyds ist wie folgt:

	Gewichtsprozent
Formaldehyd .....	36,2
Methanol .....	0,2
Ameisensäure .....	0,006

Bei den in den obigen Beispielen angeführten Temperaturen bleibt die Formaldehydausbeute bei Ändern der Strömungsgeschwindigkeit von 6 auf 13 Nm<sup>3</sup> pro Stunde der gasförmigen Mischung pro Liter Katalysator, wenn man die Volumenkonzentration von Methanol unter 8% hält, praktisch unverändert.

Aus den vorhergehenden Beispielen ist ersichtlich, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren einen oder mehrere der folgenden Vorteile aufweisen: Der Katalysator ist jederzeit gebrauchsfertig, ohne daß er eine weitere 5 Behandlung im Reaktor zur Oxydation von Methanol benötigt; er zerkrümelt nicht, sondern besitzt eine beträchtliche mechanische Widerstandsfähigkeit; die mittlere Bruchlast beträgt 7,4 kg pro zylindrisches Korn mit einem Durchmesser und einer Höhe von 10 3,5 mm, der Katalysator ist daher transportfähig.

Der Katalysator besitzt eine reguläre und gleichmäßige körnige Struktur, woraus sich ein geringer Druckabfall und eine homogene Durchlässigkeit von Gasen durch das Katalysatorbett ergibt; infolge der 15 kleinen Größe der Körner können die Reaktorrohre leicht gefüllt werden, und ihr innerer Durchmesser kann auf beispielsweise 15 mm vermindert werden, woraus sich beträchtliche Vorteile bezüglich der Abführung der Reaktionswärme und der Erhöhung der Ausbeuten ergeben. 20

Der Druckabfall während der gesamten Lebensdauer des Katalysators bleibt innerhalb der Grenzen, wie sie bei anderen Katalysatoren üblich sind, wobei die anderen Arbeitsbedingungen gleichbleiben (lineare 25 Geschwindigkeit der Gase, Temperatur, Druck).

Ein anderer Vorteil liegt in der hohen Ausbeute bei der Herstellung, wobei 1,5 kg Katalysator aus 1 kg Molybdän erhalten werden, während gemäß dem bisher bekannten Verfahren nur 0,84 kg Vorkatalysator oder 0,73 kg fertiger Katalysator aus 1 kg 30 Molybdän erhalten werden.

Neben sehr guten katalytischen Eigenschaften (Aktivität, Selektivität, Produktivität und Lebensdauer) besitzen die erfindungsgemäß herstellbaren Katalysatoren auch sehr gute physikalische Eigenschaften. Die hohe Aktivität ermöglicht es, mittlere Ausbeuten von 90 bis 91% während langer Arbeitsperioden zu erhalten, wobei bei einem einzigen Durchgang des Methanols über den Katalysator ein Formaldehyd mit einem Gehalt von höchstens 1 Gewichtsprozent Methanol erhalten wird; infolge der Selektivität kann die Menge der im erhaltenen Formaldehyd enthaltenen Nebenprodukte auf ein Minimum reduziert werden; als derartiges Nebenprodukt tritt 35 praktisch nur Ameisensäure auf, gewöhnlich in Konzentrationen unter 0,01 Gewichtsprozent; die Produktivität des erfindungsgemäßen Katalysators ist wesentlich höher als die zahlreicher anderer Katalysatoren; es soll hierbei darauf hingewiesen werden, daß die in den Beispielen angeführten Produktivitäten nicht die höchsten erhältlichen Produktivitäten sind. Diese können in direktem Verhältnis mit der Strömungsgeschwindigkeit und mit der Methanolkonzentration 40 erhöht werden.

Schließlich kann der gemäß der Erfindung hergestellte Katalysator eine Lebensdauer von mehr als 1 Jahr besitzen, während er seine sehr guten mechanischen und katalytischen Eigenschaften fast völlig beibehält. Infolge dieser langen Lebensdauer und der hohen Produktivität des Katalysators ist seine Produktivitätskapazität oft sehr hoch; es können mehr als 17 000 t 36 gewichtsprozentiges Formaldehyd aus einer Tonne Katalysator gewonnen werden.

# PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung eines aktiven Molybdän-Eisen-Katalysators ohne Trägerstoff zur katalytischen Oxydation von Methanol zu Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer Mischung von wäßrigen Lösungen eines löslichen Molybdats und eines löslichen Eisensalzes ein Eisenmolybdat ausgefällt wird, worauf der Niederschlag zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser gewaschen, bei der Verwendung chlorhaltiger Ausgangslösungen so lange mit Wasser gewaschen wird, bis der Chlorgehalt des Filterkuchens weniger als 0,13 g Cl pro 100 g Mo beträgt, der Niederschlag abfiltriert und bis zu einem Wassergehalt von 40 bis 50% getrocknet wird, worauf der so erhaltene Filterkuchen gebrochen, einer mechanischen Behandlung unterworfen und dann in Körnerform übergeführt wird, welche Körner dann weiterhin nach und nach getrocknet und schließlich durch eine progressive thermische Behandlung aktiviert werden, derart, daß zunächst die Temperatur von 100°C innerhalb eines Zeitraums von nicht weniger als 4 Stunden auf 400 bis 450°C erhöht wird und diese Endtemperatur wenigstens weitere 4 Stunden beibehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als lösliches Molybdat Ammonmolybdat und als Eisensalz Ferrichlorid verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen der wäßrigen Lösungen so durchgeführt werden, daß das Gewichtsverhältnis Mo : Fe zwischen 4,5 und 4,7 liegt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß beide wäßrigen Lösungen in einer Konzentration von ungefähr 5% angewandt werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Filterkuchen bis auf einen Wassergehalt von 45 bis 47% getrocknet wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mechanische Behandlung durch Walzen des Filterkuchens zwischen Walzen, welche sich mit verschiedener Geschwindigkeit drehen, durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Körner mit gleicher Größe hergestellt werden.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die geformten Körner zunächst bei Raumtemperatur und dann bei einer graduell auf 120°C ansteigenden Temperatur getrocknet werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 063 141;  
Deutsche Patentschriften Nr. 1 047 190, 1 048 899;  
USA.-Patentschriften Nr. 2 812 309, 2 812 310.